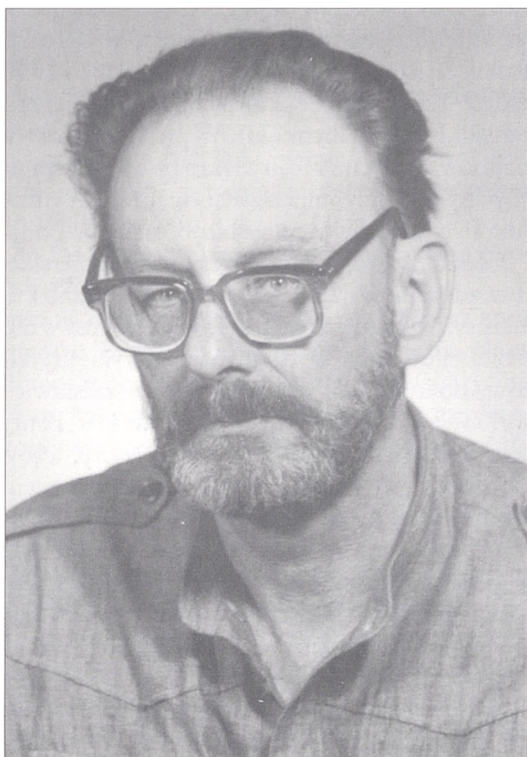


JAN WILKOSZ

(1931–1999)

Chemik, technolog, pionier syntezy
zeolitów w Polsce



Jan Wilkosz urodził się 21 stycznia 1931 roku w Krakowie, w rodzinie inteligentnej. Klasy gimnazjalne przerabiał na tajnych kompletach organizowanych przez Kazimierza Lewickiego, dyrektora Gimnazjum i Liceum im. B. Nowodworskiego. W czasie okupacji, jego ojciec Jakub i dwóch braci, Tadeusz i Stanisław, brali czynny udział w konspiracji; 4 maja 1944 roku zostali aresztowani, a następnie wywiezieni do obozów, gdzie zginęli.

Po okupacji uczęszczał do Liceum im. B. Nowodworskiego w Krakowie, gdzie w 1949 roku otrzymał świadectwo dojrzałości. W tym samym roku, po ukończeniu szkoły średniej, rozpoczął studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UJ w Krakowie, Sekcja Chemiczna. Pierwszy stopień studiów ukończył w 1952 roku. W trakcie ich trwania uczęszczał na nadprogramowe wykłady z inżynierii chemicznej prowadzone przez prof. F. Polaka. Według oceny wykładowcy wykazywał niewątpliwe zamiłowanie w kierunku technologicznym. Należał do najlepszych studentów swego roku i został zakwalifikowany na studia drugiego stopnia. Ukończył je w 1955 roku, uzyskując tytuł magistra chemii. W czasie studiów ożenił się z koleżanką z roku – Lechosławą Dzikiewicz. Mieli jedną córkę – Małgorzatę.

Na przełomie lat 1955/56 pracował jako asystent w Katedrze Chemii Ogólnej w Wyższej Szkole Rolniczej w Krakowie. Od 1 października 1956 roku podjął pracę jako asystent w Katedrze Technologii Chemicznej, kierowanej przez prof. F. Polaka, na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UJ. W pierwszym okresie swojej pracy (tj. około czterech lat) zajmował się tematyką związaną z odzyskiwaniem gliceryny z płynów pofermentacyjnych z wykorzystaniem adsorbentów. Wynikami prowadzonych badań zainteresowane były zakłady przemysłu obronnego. Pod koniec 1959 roku, wspólnie z prof. F. Polakiem, podjął w skali krajowej pionierskie prace nad syntezą zeolitów. Tematyka ta zdominowała całą jego dalszą działalność naukową i osiągnął w niej największe sukcesy. W roku 1960 Jan Wilkosz awansował na stanowisko starszego asystenta. W roku 1966 Rada Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UJ nadała mu stopień naukowy doktora nauk chemicznych na podstawie pracy pt. *Warunki otrzymywania zeolitu A sodowego*. Po doktoracie, jako adiunkt, kontynuował współpracę z prof. F. Polakiem oraz Instytutem Technologii Nafty, a równolegle rozpoczął własne badania nad syntezą, modyfikacją i właściwościami mordenitu. Uwieńczeniem tych prac w 1975 roku była rozprawa habilitacyjna pt. *Pewne problemy syntezy i modyfikacji mordenitu* (J. Wilkosz, 1977). Po rezygnacji prof. F. Polaka, w latach 1984–1987, kierował Zespołem Syntezy Zeolitów, który do 1990 roku realizował, w ramach Centralnego Problemu Badań Podstawowych (CPBP), tematykę związaną z syntezą zeolitu typu ZSM. W latach następnych, do emerytury w 1995 roku, podjął badania nad możliwością wykorzystania popiołów z elektrowni Turów jako źródło tlenu glinowego do syntezy zeolitu A. Oprócz tego tematu kierował badaniami nad wyborem optymalnej formy kationowej zeolitu A jako komponenta proszków do prania.

Po przejściu na emeryturę był nadal aktywny naukowo, biorąc udział w badaniach nad opracowaniem stabilizatora dla stężonego nadtlenu wodoru oraz modernizacją węzła do ekstrakcji w Zakładach Azotowych Puławy S.A.

Zmarł 5 lutego 1999 roku w Krakowie. Został pochowany na cmentarzu Podgórskim.

Działalność naukowa

Główny wątek badań dr. hab. Jana Wilkosa dotyczył pionierskich prac w niezna-nej dotąd w kraju dziedzinie, poruszającej zagadnienia warunków syntezy i właściwo-ści zeolitów. Już po roku prowadzonych badań, tj. w 1961 roku, została opublikowa-na pierwsza w Polsce praca doświadczalna na temat syntezy zeolitu 4A (F. Polak, J. Wilkosz, 1961).

W rezultacie dalszych badań prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej pod kierunkiem prof. F. Polaka Jan Wilkosz uzyskał znaczące wyniki, do których należy zaliczyć:

a) opracowanie metody syntezy zeolitu NaA w skali laboratoryjnej i wielkolabo-ratoryjnej, a we współpracy z Instytutem Technologii Nafty w Krakowie opracowa-nie syntezy w skali ćwierćtechnicznej;

b) uruchomienie w 1964 roku we współpracy z Inowrocławskimi Zakładami So-dowymi w Mąrwach technicznej produkcji zeolitu A, która trwa do dzisiaj. Było to pierwsze polskie opracowanie technologii syntezy zeolitów i wdrożenie w zakładzie przemysłowym;

c) współautorstwo pierwszego w kraju patentu z tej dziedziny (F. Polak, S. Nie-mentowski, J. Wilkosz, 1962);

d) obrona przez Jana Wilkosa (1965) pierwszej w Polsce pracy doktorskiej doty-czącej tej dziedziny. W roku 1965 za osiągnięcia w pracy badawczej nad syntezą i usta-leniem warunków produkcji zeolitu A zespół pod kierunkiem prof. F. Polaka, które-go członkiem był dr Jan Wilkosz, uzyskał zespołową nagrodę naukową II stopnia Ministra Szkolnictwa Wyższego.

Po uzyskaniu stopnia doktora w 1966 roku Jan Wilkosz awansował na stanowi-sko adiunkta w Katedrze Technologii Chemicznej. W tym okresie wspólnie z prof. F. Polakiem współpracował z Instytutem Technologii Nafty. Badał warunki otrzy-mywania różnych form kationowych zeolitu typu A, co doprowadziło do opracowa-nia syntezy laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej formy NaA (4A), formy CaA (5A) i MgA.

W badaniach nad syntezą zeolitów, prowadzonych na zlecenie Instytutu Techno-logii Nafty, od samego początku uczestniczyła żona – Lechosława Wilkosz.

Równolegle dr Jan Wilkosz podjął własną tematykę badań związaną z opracowa-niem warunków syntezy i właściwości nowego typu zeolitu, tj. mordenitu: ustalił optymalne warunki jego powstawania oraz rodzaj surowców potrzebnych do syntezy (J. Wilkosz, 1969) i przebadał przebieg wymiany jonu sodowego na jon wodorowy w szerokoporowatym mordenicie. Następnie podjął badania nad właściwościami sorp-cyjnymi i jonowymiennymi tego adsorbenta. Na podstawie uzyskanych wyników postawił nową hipotezę zawężania porów w mordenicie. Cykl prac nad syntezą, mo-dyfikacją i właściwościami mordenitu stanowił treść jego rozprawy habilitacyjnej, którą przedstawił w 1975 roku i otrzymał stopień doktora habilitowanego (J. Wilkosz, 1977).

W latach 1976–1985 w dalszym ciągu prowadził badania dla Instytutu Technolo-gii Nafty nad syntezą zeolitów z grupy ZSM. Wspólnie ze współpracownikami roz-pracował przydatność różnorodnych surowców do syntezy zeolitów z grupy ZSM

i modyfikację ich właściwości przydatnych do zastosowań w procesach katalitycznych. Z uwagi na duże praktyczne znaczenie przemysłowe wyniki badań, na życzenie zleceńodawcy, zostały utajnione i obłożone zakazem ich publikacji.

Po rezygnacji prof. F. Polaka w 1984 roku dr hab. Jan Wilkosz obejmuje kierownictwo Zespołu Syntezy Zeolitów i prowadzi go do 1987 roku. W latach 1985–1990, w ramach centralnego Problemu Badań Podstawowych (CPBP), kierował grupą realizującą pracę związaną z badaniem warunków syntezy zeolitów typu ZSM i opracowaniem ich produkcji na skalę ćwierćtechniczną. Rezultaty tych badań zostały opublikowane jako cykl prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. W latach 1990–1995 badał możliwości wykorzystania popiołów zalegających w hałdach Elektrowni Turów, jako surowca do syntezy zeolitu A.

Po przejściu na emeryturę w 1995 roku, Jan Wilkosz mimo pogarszającego się stanu zdrowia, nadal uczestniczył w pracach Zespołu Sit Molekularnych i Adsorbentów nad opracowaniem stabilizatorów dla stężonych roztworów nadtlenu wodoru i modernizacją węzła ekstrakcji prowadzonych dla Zakładów Azotowych Puławy SA.

Należał do nielicznej grupy badaczy-wynalazców, którym w trudnych warunkach krajowych, udało się wdrożyć własne opracowania technologiczne.

Jako specjalista znający dogłębnie chemię zeolitów wprowadzał tę tematykę do dydaktyki akademickiej w formie seminariów, ćwiczeń i wykładów prowadzonych w Zakładzie Technologii Chemicznej.

W działalności naukowej, jako członek zespołu badawczego, został uhonorowany Zespołową Nagrodą Naukową II Stopnia Ministra Szkolnictwa Wyższego oraz Złotym Krzyżem Zasługi.

Działalność dydaktyczna

Dr hab. Jan Wilkosz w swojej pracy jako nauczyciel akademicki prowadził wszystkie rodzaje zajęć dydaktycznych, tj. ćwiczenia laboratoryjne, seminaria oraz wykłady kursowe i monograficzne. Był lubianym nauczycielem wielu roczników studentów. Prowadził i kierował licznymi pracami magisterskimi. Przez wiele lat był opiekunem IV roku studiów.

Prowadził ćwiczenia laboratoryjne z technologii chemicznej, opracowywał szereg nowych ćwiczeń. Prowadził także seminaria i ćwiczenia specjalizacyjne z chemii zeolitów oraz wykłady specjalizacyjne z chemii i technologii adsorbentów. Ponadto przez wiele lat prowadził zajęcia w ramach Wstępnych Studiów Chemicznych dla uzdolnionej młodzieży krakowskich liceów ogólnokształcących, które ze względu na atrakcyjną formę cieszyły się wśród młodzieży opinią przyjemnych i interesujących.

Charakterystyka osobowości

Jan Wilkosz był człowiekiem pracowitym, docieklwym i skromnym. Był uczonym o dużej pasji badawczej i jednocześnie lubianym nauczycielem akademickim.

Posiadał umiejętność nawiązywania kontaktu z uczącą się młodzieżą. Miał specyficzne poczucie humoru. Poza pracą naukową miał trzy pasje, tj. żeglarsstwo, turystykę górską i muzykę. Posiadał patent sternika śródlądowego. Brał udział w regatach żeglarskich, prowadził rejsy na Mazurach. Pasje turystyczne realizował w licznych wędrówkach, głównie po polskich górach, a także poza granicami kraju. Był melomaniem, grał na fortepianie (kształcił się prywatnie).

Pod koniec życia w 1998 roku wypłynął z portu w Gdyni na rejs dalekomorski, w „podróż życia”, na trasie Bałtyk – Morze Północne – Atlantyk – Morze Śródziemne poprzez Kanał Sueski na Morze Czarne i z powrotem do Gdyni.

Bibliografia prac

Największa aktywność badawcza dra hab. Jana Wilkosa wyrażała się w pracach prowadzonych dla przemysłu. Jednak z uwagi na duże znaczenie praktyczne, na życzenie zleceniodawcy, nie można było ich opublikować.

Do najważniejszych opublikowanych prac oraz patentów można zaliczyć:

1. F. Polak, J. Wilkosz, *Otrzymywanie zeolitu o własnościach sita cząsteczkowego 4A*, Przem. Chem., 40/8, 1961, s. 465–467.
2. F. Polak, J. Wilkosz, *Wpływ niektórych czynników na otrzymywanie sita cząsteczkowego typu 4A*, Przem. Chem., 41/12, 1962, s. 715–718.
3. F. Polak, J. Wilkosz, *Wpływ niektórych czynników na otrzymywanie zeolitu A. Cz. II*, Przem. Chem., 44/9, 1965, s. 485–487.
4. J. Wilkosz, *Otrzymywanie i własności mordenitu*, Przem. Chem., 48/4, 1969, s. 229–232.
5. J. Wilkosz, *Pewne problemy syntezy i modyfikacji mordenitu*, Praca habilitacyjna, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem., z. 22, 1977, s. 213–257.
6. J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *The Investigations on the Synthesis of Zeolite ZSM-5, Part I*, Cryst. Res. Techn., 24/11, 1989, s. 1129–1136.
7. J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *The Investigations on the Synthesis of Zeolite ZSM-5, Part II*, Cryst. Res. Techn., 25/3, 1990, s. 251–254.
8. J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *The Investigations on the Synthesis of the Zeolite ZSM-5, Part III*, Cryst. Res. Techn., 26/2, 1991, s. 167–172.
9. J. Wilkosz, E. Stobiecka, B. Dudek, *The Investigations on the Synthesis of Zeolite ZSM-5 with the Use of Ethylene Diamine as a Templating Agent*, Zeolites, 13, 1993, s. 581–586.

Patenty

10. F. Polak, S. Niementowski, J. Wilkosz (ITN Kraków), *Sposób wytwarzania sztucznych uwodnionych glinokrzemianów*, Patent PL 48 910, 1962.
11. F. Polak, J. Wilkosz (UJ), *Sposób wytwarzania granulowanego syntetycznego zeolitu typu mordenitu o własnościach sit molekularnych*, Patent PL 81 479, 1971.

Jan Wilkosz

Pewne problemy syntezy i modyfikacji mordenitu

Omówiono budowę i własności mordenitu oraz dane bibliograficzne dotyczące syntezy tego zeolitu. Przedyskutowano krytycznie istniejące dotychczas hipotezy tłumaczące zawężanie porów sodowego mordenitu. Przedstawiono badania nad warunkami syntezy sodowego mordenitu z surowców krajowych. Wyznaczono pole krystalizacji mordenitu i ustalono optymalne warunki jego syntezy. Na otrzymanym mordenicie sodowym o własnościach wąskoporowatego adsorbenta przeprowadzono badania wymiany jonowej na formy amonowe, wodorowe i wtórne sodowe (rekationizowane). Otrzymano wąsko- i szerokoporowate mordenity. Efektywne średnice ich porów oceniano na podstawie adsorpcji par benzenu. Przeprowadzono badania adsorpcji błękitu metylenowego na powierzchni kryształów wąsko- i szerokoporowatych mordenitów oraz innych materiałów (SiO_2 i Al_2O_3). Postawiono nową hipotezę zawężania porów mordenitu grupami natroksylowymi znajdującymi się na powierzchni kryształów.

Cenne własności sorpcyjne i katalityczne przy wysokiej stabilności termicznej i odporności na działanie kwasów stawiają mordenit w szeregu najbardziej interesujących przemysł zeolitów. Opracowanie metody otrzymywania mordenitu zostało też z tego powodu zakwalifikowane do problemów węzłowych gospodarki narodowej.

Mordenit należy do zeolitów o najwyższej zawartości krzemionki. Struktura krystaliczna i skład chemiczny powodują jego wysoką stabilność termiczną i wyjątkową odporność na działanie stężonych i gorących kwasów [1, 2, 3, 4].



Patent dodatkowy do patentu: _____

Zgłoszono: 10. XII. 1962 (P 100 266)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 27. XI. 1964

Kl. 12i, 38/01

MKP C 01 b

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Feliks Polak, doc. inż. Stefan Niementowski, dr inż. Jan Wilkosz

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania syntetycznych uwodnionych glinokrzemianów o właściwościach sit molekularnych

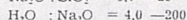
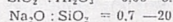
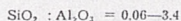
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania syntetycznych uwodnionych glinokrzemianów, posiadających właściwości sit molekularnych, umożliwiające rozdzielanie cząsteczek o wymiarach do pięciu angstromów.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania syntetycznych uwodnionych glinokrzemianów polegają na wprowadzeniu w reakcję w określonym stosunku glinianu sodowego lub wodorotlenku glinowego jako związków dostarczających Al_2O_3 , z kwasem krzemowym, szkłem wodnym lub z żelem krzemionkowym, które dostarczają SiO_2 , oraz z wodorotlenkiem sodowym. W zależności od stosunku $SiO_2 : Al_2O_3$, $Na_2O : SiO_2$ i $H_2O : Na_2O$ otrzymuje się uwodnione glinokrzemiany o różnych właściwościach sorbcyjnych.

Stwierdzono, że sam skład chemiczny uwodnionego glinokrzemianu nie warunkuje otrzymania produktu o pożądanych właściwościach sorbcyjnych. Istotne dla osiągnięcia zamierzonego celu jest jeszcze zachowanie w czasie reakcji określonych stężeń reagentów.

W celu otrzymania uwodnionego glinokrzemianu o wzorze $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ wykazującego dobre właściwości sorbcyjne przy zachowaniu stosunku



należy w takich warunkach poprowadzić reakcję.

2

ażeby iloczyn stężeń liczony w molach reagujących składników na 100 g wody, wyrażony wzorem $(Na_2O) \cdot (SiO_2)^2 \cdot (Al_2O_3)$ wynosił $1 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-4}$.

Stwierdzono ponad to, że dalszym warunkiem prawidłowego przebiegu procesu jest to, ażeby zawartość Al_2O_3 w reagującej mieszance nie przekraczała poza granice 1—15 g $Al_2O_3/100$ g roztworu.

Postępując sposobem według wynalazku do reakcji z kwasem krzemowym i wodorotlenkiem sodowym wprowadza się roztwór glinianu sodowego o stężeniu 25—50 g glinianu na 100 g roztworu, przy czym zawartość Na_2O wynosi 9—24 g/100 g roztworu.

Zachowując opisane warunki reakcji, otrzymuje się uwodnione glinokrzemiany o porach o średnicy nie większej niż 5 angstromów.

Przykład. Do 101,35 g roztworu koloidalnego spolimeryzowanego kwasu krzemowego zawierającego na 100 g roztworu 7,25 g SiO_2 wprowadza się przy intensywnym mieszaniu 0,5 g $NaOH$ oraz 11,2 g roztworu wodnego glinianu sodowego o zawartości 27,3 g Al_2O_3 i 19,9 g Na_2O .

Ilość moli tlenków wprowadzonych do reakcji z poszczególnymi reagentami podana jest w poniższej tabeli.

The investigations on the synthesis of zeolite ZSM-5 with the use of ethylenediamine as a templating agent

J. Wilkosz, E. Stobiecka, and B. Dudek

Jagiellonian University, Institute of Chemistry, Department of Chemical Technology, Krakow, Poland

The effect of the chemical composition of the reacting mixture (RM), as well as of time and temperature of crystallization, on the synthesis of zeolite ZSM-5 was investigated. Ethylenediamine (ED) served as a templating agent. The crystallization was conducted at 180–120°C for 1–20 d. The quantitative estimation of the phase composition was made on the ground of X-ray diffraction measurements. Zeolite ZSM-5 (max. purity 96%), contaminated with quartz, mordenite, and an amorphous phase, was obtained.

Keywords: Zeolite ZSM-5; synthesis; templating agent; ethylenediamine

INTRODUCTION

Zeolite ZSM-5 is prepared from the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ with the addition of a templating agent such as tetrapropylammonium (TPA) bromide, iodide, or hydroxide,¹ mono- or polyhydric alcohols with ammonia,^{2,3} or diamines such as ethylenediamine (ED) or hexamethylenediamine.^{4–6} The high cost of TPA as compared with that of other templating agents makes the investigations on the possibility of application of ED worthwhile, as it should essentially decrease the cost of ZSM-5 production.

In previous papers,^{7,8} investigations on the application of an ethanol-ammonia mixture as a templating agent in the formation of zeolite ZSM-5 were described. The price of that mixture, necessary for the production of a unit amount of zeolite, is comparable with that of ED.

EXPERIMENTAL

The following raw materials were used in the production of zeolite ZSM-5:

- silica sol "Sizol" (29.4% SiO_2 , 0.3% Na_2O , 70.3% H_2O)
- sodium aluminate (27.21% Al_2O_3 , 19.84% Na_2O , 59.95% H_2O)
- NaOH analytically pure
- ethylenediamine, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, produced by Fluka AG

- crystallization seeds: zeolite ZSM-5 of 100% phase purity obtained with the use of TPABr.

Broad-pore mordenite "Zeolon" from Norton, and α -quartz from the Institute of Glass and Ceramics in Krakow were used as reference standards in the estimation of crystalline-phase content.

The solutions of sodium aluminate, ED, and silica sol were added together with the crystallization seeds into the solution of NaOH during intensive stirring. The obtained hydrogel was put into the steel autoclave and crystallized at 180°C for 5 d, unless otherwise stated. Next, the autoclave was cooled with water and the obtained precipitate was washed with distilled water to the eluate pH of 7–8. The washed precipitate was dried at 105°C and climatized and then analyzed by the powder X-ray diffraction method.

The investigations on the effect of the reacting mixture (RM) composition were conducted with the use of the following series of RMs:

Series A: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1000$

Series B: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1000$

Series C: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1000$

Series D: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 252$

Series E: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 480$

Series F: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 706$

Series G: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1500$

In all experiments of the above series, $\text{ED}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2-8$.

The investigations on the effect of physical parameters of zeolite ZSM-5 crystallization were conducted with the use of the following RM:

4 Na_2O -10 ED- Al_2O_3 -60 SiO_2 -1500 H_2O

Crystallization was conducted at 180, 150, and 120°C

Address reprint requests to Dr. Wilkosz at the Jagiellonian University, Institute of Chemistry, Department of Chemical Technology, Krakow, Poland.

Received 15 June 1992; accepted 7 May 1993